



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

物理化学

PHYSICAL CHEMISTRY

(第4版)

王淑兰 主编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

物 理 化 学

(第4版)

东北大学 王淑兰 主编

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2013

内 容 提 要

本书是在 2007 年《物理化学》第 3 版的基础上修订而成的。本次修订保持了第 3 版的原有特色，强化和增加了对冶金、材料、矿物加工等专业比较重要的课程内容，例如可逆过程、三组分相图及实例、固体自溶液中的吸附规律和多相反应动力学等特色内容，在一些章节中增加了例题，并把表面现象和分散系统分为两个独立的章节；考虑到物理化学课程的完整性，还增加了量子力学基础一章，并在每章前增加了本章概要、关键词和章节重点等导读内容。

本书共分为 11 章，内容包括热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、多组分系统热力学、相图、量子力学基础、统计热力学、表面现象、电化学、化学反应动力学和分散系统。使用本教材的教师可根据专业的要求和学时对内容进行筛选。

本书可供化学、化工、冶金、材料工程、材料加工、矿物加工等专业教学之用，也可供有关专业的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 王淑兰主编 . —4 版 . —北京：冶金工业出版社，2013.1

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-5024-6125-6

I. ①物… II. ①王… III. ①物理化学—高等学校—教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 016773 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号，邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcbs@cnmip.com.cn

责任编辑 谢冠伦 宋 良 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6125-6

冶金工业出版社出版发行；各地新华书店经销；三河市双峰印刷装订有限公司印刷
1983 年 11 月第 1 版，1989 年 11 月第 2 版，2007 年 3 月第 3 版

2013 年 1 月第 4 版，2013 年 1 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 23.5 印张; 630 千字; 361 页

45.00 元

冶金工业出版社投稿电话：(010)64027932 投稿信箱：tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话：(010)64044283 传真：(010)64027893

冶金书店 地址：北京东四西大街 46 号(100010) 电话：(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题，本社发行部负责退换)

第4版前言

物理化学是高等学校化学、化工、冶金、材料、矿物加工等相关专业的基础课，历来受到广大师生的重视。20世纪80年代，为了适应和服务于东北大学本科专业设置的特点，由当时东北大学物理化学教研室的多名教师参编、梁英教主编出版了本书的第1版（1983年11月），后又于1989年11月出版了第2版。2007年3月出版的第3版经过专家的评审，被列为普通高等教育“十五”国家级规划教材。

本书是在2007年《物理化学》第3版的基础上，参照近年来广大兄弟院校教师提出的建议及教学研究成果修订而成的。本次修订强化和增加了对冶金、材料、矿物加工等专业比较重要的课程内容，例如可逆过程、三组分相图及实例、固体自溶液中的吸附规律和多相反应动力学等特色内容，在一些章节中增加了例题，并把表面现象和分散系统分为两个独立的章节；考虑到物理化学课程的完整性，还增加了量子力学基础一章，并在每章前增加了本章概要、关键词和章节重点等导读内容。

本教材由王淑兰修订。在修订过程中得到了许多老师和专家的帮助：北京工业大学李钒老师、安徽工业大学王海川老师、东北大学车荫昌老师都提出了非常宝贵的修改建议，车荫昌老师还把他毕生积累的具有代表性的习题无偿地提供出来；东北大学化学系的部分老师指出了在使用本书过程中发现的错误，在此一并致谢。对于书中存在的不足之处，诚请读者批评指正。

编者
2012年9月

第3版前言

本书是在东北大学梁英教老师主编的《物理化学》(第2版)基础之上修订而成。

本次修订遵循以下原则：

保留原教材特色。原教材具有鲜明的材料冶金类专业特色，例如计算化合物的分解压、使用化合物的Elingham图、分析合金相图、计算组分活度、讨论多相反应动力学方程等。本次修订，保留了原书中的这一特色。例题在原有例题的基础上有所增加，考虑到近年来物理化学学时数的调整，习题略有减少。

调整教材内容。按照学科国际发展趋势和要求，本次修订中调整了原书的部分内容。取消了溶液平衡中关于溶质活度相互作用系数的计算、相平衡中复杂三组分相图、表面现象中溶质自溶液中的吸附、化学动力学中多个气体反应物同时吸附的吸附方程等内容，增加了固体电解质及应用、胶体系统的流变和沉降性质等内容。

顺畅语言叙述。编者按照对物理化学内容的理解，对第2版教材内容进行了重新编排，力求语言简洁、表达清晰。因此，在保持原教材整体内容基本不变的情况下，本书字数明显减少。

更新图示表达。在修订后的教材中，所有的图均用软件制作，清晰度和精确度大幅提高。全书中约三分之一的图得到了更新。

统一规范量与单位。本次修订中，所有物理量均采用法定计量单位，例如热力学标准状态的规定、物质量的浓度等。

本教材定位于高等学校冶金工程、材料科学与工程、材料加工、矿物加工、应用化学、化工工艺、环境科学与工程等专业学生用书。

本次修订由王淑兰任主编，前三章由王军编写，后六章由王淑兰编写。梁英教老师对书稿进行了审阅，提出了很多宝贵意见；车荫昌老师和何荣桓老师也审阅了书稿，提出了修改意见；东北大学教务处、理学院和材冶学院的领导和同事们对本书的编写工作给予了许多支持和帮助，在此一并致谢。对于书中的不足之处，敬请读者批评指正。

编 者
2006年11月

目 录

| | |
|-----------------------------------|----|
| 1 热力学第一定律 | 1 |
| 1.1 热力学基本概念 | 1 |
| 1.1.1 系统和环境 | 1 |
| 1.1.2 系统的性质、状态和状态函数 | 2 |
| 1.1.3 平衡态 | 3 |
| 1.1.4 过程和途径 | 3 |
| 1.1.5 可逆过程 | 4 |
| 1.2 热力学第一定律 | 4 |
| 1.2.1 热 | 4 |
| 1.2.2 功 | 5 |
| 1.2.3 热力学能 | 6 |
| 1.2.4 热力学第一定律 | 6 |
| 1.3 焓、热容 | 7 |
| 1.3.1 恒容热与恒容热容 | 7 |
| 1.3.2 恒压热、恒压热容及焓 | 8 |
| 1.3.3 热容与温度的关系 | 9 |
| 1.3.4 理想气体的热容 | 10 |
| 1.4 理想气体可逆过程的体积功 | 11 |
| 1.4.1 理想气体的恒温可逆过程 | 11 |
| 1.4.2 理想气体的绝热可逆过程 | 13 |
| 1.5 相变过程 | 15 |
| 1.6 焦耳实验 | 16 |
| 1.7 节流膨胀和焦耳-汤姆逊效应 | 17 |
| 1.8 热化学 | 18 |
| 1.8.1 反应进度和热化学方程式 | 18 |
| 1.8.2 化学反应的热效应 | 19 |
| 1.8.3 盖斯定律 | 20 |
| 1.8.4 标准摩尔反应焓的计算 | 21 |
| 1.8.5 标准摩尔反应焓与温度的关系——基尔霍夫公式 | 24 |
| 1.8.6 非恒温反应 | 26 |
| 习题 | 29 |
| 2 热力学第二定律 | 33 |
| 2.1 卡诺循环 | 33 |

| | |
|---|-----------|
| 2.1.1 热机效率 | 33 |
| 2.1.2 卡诺循环 | 33 |
| 2.2 热力学第二定律 | 35 |
| 2.2.1 自发过程 | 35 |
| 2.2.2 热力学第二定律的表述 | 36 |
| 2.3 熵、热力学第二定律表达式 | 37 |
| 2.3.1 可逆过程的热温商及熵的概念 | 37 |
| 2.3.2 熵变与不可逆过程的热温商 | 38 |
| 2.3.3 热力学第二定律表达式 | 40 |
| 2.3.4 热力学第二定律的本质及熵的统计意义 | 40 |
| 2.4 熵变的计算及应用 | 42 |
| 2.4.1 简单的状态变化过程 | 43 |
| 2.4.2 相变过程 | 47 |
| 2.4.3 化学变化过程 | 48 |
| 2.5 亥姆霍兹函数和吉布斯函数 | 48 |
| 2.5.1 亥姆霍兹函数 | 48 |
| 2.5.2 吉布斯函数 | 50 |
| 2.5.3 ΔG 和 ΔA 的计算 | 50 |
| 2.6 热力学函数间的关系式 | 52 |
| 2.6.1 热力学基本方程 | 53 |
| 2.6.2 麦克斯韦 (Maxwell) 关系式 | 54 |
| 2.6.3 其他重要关系式 | 55 |
| 2.7 克拉佩龙方程 | 56 |
| 2.7.1 克拉佩龙方程 | 56 |
| 2.7.2 纯物质液-气、固-气平衡时的温度与压力的关系—— 克劳修斯-克拉佩龙方程 | 57 |
| 习题 | 60 |
| 3 化学平衡 | 64 |
| 3.1 各类平衡常数 | 64 |
| 3.1.1 理想气体化学反应的平衡常数 | 64 |
| 3.1.2 多相反应的标准平衡常数、分解压 | 66 |
| 3.1.3 平衡组成的计算 | 67 |
| 3.2 化学反应等温方程 | 69 |
| 3.2.1 化学反应等温方程 | 69 |
| 3.2.2 标准摩尔生成吉布斯函数 | 71 |
| 3.3 热力学第三定律及化学变化过程熵变的计算 | 74 |
| 3.3.1 能斯特热定理 | 74 |
| 3.3.2 热力学第三定律 | 75 |
| 3.3.3 规定熵和标准熵 | 75 |

| | |
|---------------------------------|-----------|
| 3.3.4 标准摩尔反应熵的计算 | 76 |
| 3.3.5 标准摩尔反应熵与温度的关系 | 77 |
| 3.4 温度对标准平衡常数的影响 | 79 |
| 3.4.1 吉布斯-亥姆霍兹方程 | 79 |
| 3.4.2 标准摩尔反应吉布斯函数与反应温度的关系 | 79 |
| 3.4.3 标准摩尔生成吉布斯函数与温度关系图 | 80 |
| 3.4.4 标准平衡常数与温度的关系 | 83 |
| 3.5 影响理想气体化学平衡的其他因素 | 87 |
| 3.5.1 气态组分的分压对化学平衡的影响 | 87 |
| 3.5.2 系统总压力对化学平衡的影响 | 87 |
| 3.5.3 惰性气体对化学平衡的影响 | 89 |
| 3.6 同时平衡 | 91 |
| 习题 | 94 |
| 4 多组分系统热力学 | 98 |
| 4.1 偏摩尔性质 | 99 |
| 4.1.1 偏摩尔性质 | 100 |
| 4.1.2 集合公式 | 100 |
| 4.1.3 Gibbs-Duham 方程 | 101 |
| 4.1.4 求偏摩尔体积 | 101 |
| 4.1.5 相对偏摩尔量 | 102 |
| 4.2 化学势 | 104 |
| 4.2.1 化学势的定义 | 104 |
| 4.2.2 化学势在多相平衡系统中的应用 | 105 |
| 4.2.3 理想气体的化学势 | 106 |
| 4.3 稀溶液的气液平衡 | 106 |
| 4.3.1 拉乌尔定律 | 106 |
| 4.3.2 亨利定律 | 107 |
| 4.4 理想稀溶液 | 108 |
| 4.4.1 稀溶液中组分的化学势 | 108 |
| 4.4.2 分配定律 | 109 |
| 4.5 稀溶液的依数性 | 111 |
| 4.5.1 沸点上升 | 111 |
| 4.5.2 凝固点下降 | 112 |
| 4.5.3 渗透压 | 113 |
| 4.6 理想溶液 | 115 |
| 4.6.1 理想溶液的蒸气压 | 115 |
| 4.6.2 理想溶液中组分的化学势 | 115 |
| 4.7 活度 | 116 |
| 4.7.1 以拉乌尔定律为基础的活度 | 116 |

| | |
|--------------------------------|------------|
| 4.7.2 以亨利定律为基础的活度 | 119 |
| 4.8 活度和活度系数的测定 | 121 |
| 4.8.1 实验方法 | 121 |
| 4.8.2 Gibbs-Duham 方程法 | 122 |
| 4.9 溶质活度系数的相互影响 | 124 |
| 4.10 超额函数与规则溶液 | 126 |
| 4.10.1 超额函数 | 126 |
| 4.10.2 规则溶液 | 127 |
| 4.11 溶液中的化学平衡 | 128 |
| 习题 | 135 |
| 5 相图 | 138 |
| 5.1 单组分相图 | 138 |
| 5.2 相律 | 139 |
| 5.2.1 相律的推导 | 139 |
| 5.2.2 相律的应用 | 141 |
| 5.3 两组分系统的气-液平衡相图 | 142 |
| 5.3.1 理想溶液的蒸气压-组成图 | 142 |
| 5.3.2 实际溶液的蒸气压-组成图 | 142 |
| 5.3.3 两组分溶液的沸点-组成图 | 143 |
| 5.3.4 精馏原理 | 144 |
| 5.4 液态部分互溶型的两组分相图 | 145 |
| 5.5 固相完全不互溶的共晶型两组分相图 | 145 |
| 5.5.1 热分析法制作相图 | 145 |
| 5.5.2 杠杆规则 | 147 |
| 5.6 固相完全不互溶且生成化合物型的两组分相图 | 148 |
| 5.6.1 生成稳定化合物的两组分相图 | 148 |
| 5.6.2 生成不稳定化合物的两组分相图 | 149 |
| 5.7 生成固溶体的两组分相图 | 150 |
| 5.7.1 固相部分互溶的共晶型两组分相图 | 151 |
| 5.7.2 固相部分互溶且转熔型的两组分相图 | 151 |
| 5.7.3 固相完全互溶型的两组分相图 | 151 |
| 5.7.4 区域熔炼 | 152 |
| 5.8 CaO-SiO ₂ 两组分相图 | 154 |
| 5.8.1 CaO-SiO ₂ 系相图 | 154 |
| 5.8.2 应用举例 | 155 |
| 5.9 三组分液-固相图 | 156 |
| 5.9.1 三组分相图组成表示法 | 156 |
| 5.9.2 简单共晶型的三组分液-固相图 | 157 |
| 5.9.3 具有一个两组分稳定化合物的三组分液-固相图 | 158 |

| | |
|--|------------|
| 5.9.4 具有一个两组分不稳定化合物的三组分相图 | 158 |
| 5.9.5 具有一个三元稳定化合物的三组分相图 | 159 |
| 5.10 CaO - SiO ₂ - Al ₂ O ₃ 三组分相图 | 160 |
| 5.10.1 CaO - SiO ₂ - Al ₂ O ₃ 系相图 | 160 |
| 5.10.2 CaO - SiO ₂ - Al ₂ O ₃ 系相图分析 | 161 |
| 5.10.3 冷却过程分析 | 162 |
| 习题 | 163 |
| 6 量子力学基础 | 168 |
| 6.1 量子力学的实验基础 | 168 |
| 6.2 测不准原理 | 170 |
| 6.3 算符 | 172 |
| 6.4 量子力学的基本假定 | 173 |
| 6.5 一维势箱粒子 | 177 |
| 6.6 三维势箱粒子 | 178 |
| 6.7 线型刚性转子 | 179 |
| 6.8 一维谐振子 | 180 |
| 6.9 氢原子和类氢离子 | 182 |
| 6.10 电子波函数和电子云 | 185 |
| 6.11 电子自旋 | 188 |
| 6.12 多电子原子的电子波函数 | 188 |
| 6.13 多电子原子的核外电子排布和光谱项 | 190 |
| 习题 | 193 |
| 7 统计热力学 | 195 |
| 7.1 系统分布及其微观状态数 | 195 |
| 7.2 玻耳兹曼分布定律 | 197 |
| 7.2.1 独立定域子系统的最概然分布 | 197 |
| 7.2.2 β 乘数的求法 | 199 |
| 7.2.3 配分函数 q 的意义 | 200 |
| 7.3 独立子系统的热力学函数 | 201 |
| 7.3.1 独立定域子系统的热力学函数 | 201 |
| 7.3.2 独立离域子系统的热力学函数 | 201 |
| 7.4 配分函数和热力学函数的计算 | 202 |
| 7.4.1 配分函数的析因子性质 | 202 |
| 7.4.2 原子晶体的配分函数和热力学函数 | 202 |
| 7.4.3 单原子分子理想气体的配分函数和热力学函数 | 204 |
| 7.4.4 双原子分子理想气体的配分函数和热力学函数 | 206 |
| 7.5 理想气体反应平衡常数的计算 | 209 |
| 7.5.1 能量零点与配分函数的关系 | 209 |

| | |
|--|------------|
| 7.5.2 从配分函数求平衡常数 | 210 |
| 7.5.3 从“吉布斯函数”求平衡常数 | 211 |
| 7.5.4 $\Delta_r U_0^\ominus$, 0K 下反应的标准热力学能(内能)变化 | 213 |
| 习题 | 214 |
| 8 表面现象 | 216 |
| 8.1 表面张力与表面能 | 216 |
| 8.1.1 表面张力 | 216 |
| 8.1.2 表面能 | 217 |
| 8.2 弯曲液面压力性质 | 219 |
| 8.2.1 附加压力 | 219 |
| 8.2.2 开尔文方程 | 221 |
| 8.3 亚稳状态 | 222 |
| 8.3.1 过饱和蒸气和过热液体 | 222 |
| 8.3.2 微小晶粒的熔点和过冷液体 | 222 |
| 8.3.3 微小晶粒的溶解度与过饱和溶液 | 223 |
| 8.3.4 分散度对化学反应的影响 | 223 |
| 8.4 润湿现象 | 224 |
| 8.4.1 铺展系数 | 224 |
| 8.4.2 黏附功和内聚功 | 224 |
| 8.4.3 接触角 | 226 |
| 8.4.4 毛细管中液面上升或下降 | 226 |
| 8.4.5 润湿现象在生产中的应用 | 227 |
| 8.5 吉布斯吸附 | 228 |
| 8.5.1 吉布斯吸附等温式 | 228 |
| 8.5.2 吉布斯吸附等温式的推导 | 228 |
| 8.6 表面活性物质和表面膜 | 229 |
| 8.6.1 表面活性物质 | 229 |
| 8.6.2 胶束和临界胶束浓度 | 231 |
| 8.6.3 不溶性的单分子膜 | 232 |
| 8.7 特劳贝定则和希斯科夫斯基方程式 | 233 |
| 8.7.1 特劳贝定则 | 233 |
| 8.7.2 希斯科夫斯基方程式 | 234 |
| 8.8 固体自溶液中的吸附 | 234 |
| 8.8.1 吸附量的测定 | 235 |
| 8.8.2 固体自溶液中吸附的一些规律 | 235 |
| 8.8.3 固体对电解质溶液的吸附 | 235 |
| 8.9 气体在固体表面上的吸附 | 237 |
| 8.9.1 吸附量与温度和压力的关系 | 237 |
| 8.9.2 物理吸附和化学吸附 | 238 |

| | |
|---|------------|
| 8.10 吸附等温方程式 | 239 |
| 8.10.1 弗劳因德里希 (Freundlich) 吸附等温方程 | 239 |
| 8.10.2 朗格缪尔吸附等温方程 | 240 |
| 8.10.3 BET 理论 | 241 |
| 习题 | 242 |
| 9 电化学 | 245 |
| 9.1 法拉第定律 | 245 |
| 9.2 离子的电迁移和迁移数 | 246 |
| 9.2.1 离子的电迁移率 | 246 |
| 9.2.2 离子迁移数 | 248 |
| 9.3 电解质溶液的电导率 | 250 |
| 9.3.1 电导率 | 250 |
| 9.3.2 摩尔电导率 | 251 |
| 9.4 强电解质的活度 | 254 |
| 9.4.1 强电解质的活度和活度系数 | 254 |
| 9.4.2 德拜-尤格尔极限公式 | 256 |
| 9.5 原电池 | 257 |
| 9.5.1 原电池的表示 | 257 |
| 9.5.2 电极-溶液界面电势的产生 | 258 |
| 9.5.3 液接电势 | 258 |
| 9.6 原电池的热力学 | 261 |
| 9.6.1 可逆电池 | 261 |
| 9.6.2 电池反应热力学 | 261 |
| 9.6.3 能斯特方程 | 262 |
| 9.6.4 浓差电池 | 263 |
| 9.7 电极种类和电极电势 | 263 |
| 9.7.1 电极种类 | 263 |
| 9.7.2 标准氢电极和标准氢电极电势 | 264 |
| 9.8 电池电动势测定及应用 | 267 |
| 9.8.1 电池电动势的测定 | 267 |
| 9.8.2 离子平均活度系数的测定 | 267 |
| 9.8.3 溶液 pH 值的测定 | 268 |
| 9.8.4 电池反应热力学性质的测定 | 268 |
| 9.8.5 微溶盐溶度积的测定 | 269 |
| 9.9 熔盐电池 | 270 |
| 9.10 固体电解质电池 | 270 |
| 9.10.1 固体电解质 | 270 |
| 9.10.2 固体电解质电池的应用 | 271 |
| 9.11 电极的极化和超电势 | 272 |

| | |
|-----------------------------|------------|
| 9.11.1 电极反应速率 | 272 |
| 9.11.2 电极的极化和超电势 | 273 |
| 9.11.3 极化曲线的测量 | 274 |
| 9.12 浓差极化与极限电流 | 274 |
| 9.12.1 极限电流 | 274 |
| 9.12.2 浓差极化方程式 | 276 |
| 9.13 氢的超电势 | 277 |
| 9.14 分解电压 | 279 |
| 9.14.1 理论分解电压 | 279 |
| 9.14.2 实际分解电压 | 280 |
| 9.15 离子的析出顺序和共同放电 | 281 |
| 习题 | 282 |
| 10 化学反应动力学 | 286 |
| 10.1 化学反应速率 | 287 |
| 10.2 化学反应的速率方程 | 288 |
| 10.2.1 基元反应及其速率方程 | 288 |
| 10.2.2 复杂反应及其速率方程 | 288 |
| 10.3 反应级数是正整数的反应 | 289 |
| 10.3.1 零级反应 ($n=0$) | 289 |
| 10.3.2 一级反应 ($n=1$) | 290 |
| 10.3.3 二级反应 ($n=2$) | 291 |
| 10.3.4 n 级反应 | 293 |
| 10.4 典型复杂反应 | 293 |
| 10.4.1 对峙反应 | 293 |
| 10.4.2 平行反应 | 294 |
| 10.4.3 连串反应 | 295 |
| 10.5 化学反应动力学数据的获得与处理 | 296 |
| 10.5.1 获得化学反应动力学数据的方法 | 296 |
| 10.5.2 处理化学反应动力学数据的方法 | 297 |
| 10.6 温度对反应速率的影响 | 300 |
| 10.6.1 阿伦尼乌斯公式 | 300 |
| 10.6.2 活化能 | 301 |
| 10.7 双分子气相反应碰撞理论 | 302 |
| 10.8 过渡状态理论 | 304 |
| 10.9 链式反应 | 305 |
| 10.9.1 单链反应 | 305 |
| 10.9.2 支链反应 | 307 |
| 10.10 催化反应 | 309 |
| 10.10.1 基本概念 | 309 |

| | |
|--------------------------|------------|
| 10.10.2 活性中心 | 309 |
| 10.11 多相反应动力学 | 310 |
| 10.11.1 菲克扩散定律 | 310 |
| 10.11.2 扩散与化学反应耦合 | 312 |
| 10.11.3 固体与气体的反应 | 313 |
| 10.11.4 吸附与脱附 | 314 |
| 10.12 光化学反应 | 316 |
| 10.12.1 光化学反应基本定律 | 316 |
| 10.12.2 量子效率 | 317 |
| 10.12.3 光化学反应的速率方程 | 317 |
| 10.12.4 光敏反应 | 318 |
| 习题 | 318 |
| 11 分散系统 | 323 |
| 11.1 概述 | 323 |
| 11.2 溶胶系统的分类 | 324 |
| 11.3 溶胶的制备和提纯 | 326 |
| 11.3.1 溶胶的制备 | 326 |
| 11.3.2 溶胶的提纯 | 327 |
| 11.4 溶胶的稳定与破坏 | 327 |
| 11.4.1 胶团的结构 | 328 |
| 11.4.2 溶胶的稳定性 | 329 |
| 11.4.3 溶胶的破坏 | 330 |
| 11.5 双电层理论 | 334 |
| 11.5.1 平板式双电层理论 | 334 |
| 11.5.2 扩散双电层理论 | 334 |
| 11.6 溶胶的动电性质 | 336 |
| 11.6.1 动电电势 | 336 |
| 11.6.2 电泳与电渗 | 337 |
| 11.6.3 沉降和沉降电势 | 338 |
| 11.7 动电电势的测定 | 338 |
| 11.7.1 电渗法 | 338 |
| 11.7.2 电泳法 | 340 |
| 11.8 溶胶的光学性质 | 341 |
| 11.8.1 丁达尔效应 | 341 |
| 11.8.2 瑞利公式 | 341 |
| 11.9 高分子溶液 | 342 |
| 11.9.1 高分子化合物的结构 | 342 |
| 11.9.2 高分子溶液的黏度 | 343 |
| 11.9.3 液体黏度的测定 | 344 |

| | |
|-----------------------------|-----|
| 11.9.4 牛顿黏度和结构黏度 | 344 |
| 11.9.5 高分子溶液的聚沉——盐析作用 | 345 |
| 11.10 乳状液 | 346 |
| 习题 | 347 |
| 附录 物理化学数据表 | 349 |
| 参考文献 | 361 |

1 热力学第一定律

【本章概要】

本章介绍了热力学基本概念和热力学第一定律，介绍了热容及其与温度的关系、恒容热与恒压热的计算方法，定义了状态函数焓，并将热力学第一定律应用于理想气体的恒温、绝热、相变和化学反应等过程。通过定义物质的生成热、燃烧热等，计算化学反应的热效应，根据化学反应热效应与途径无关的特点，推导了盖斯定律和基尔霍夫公式。

【关键词】

封闭系统，状态函数，热力学能，焓，热容，膨胀功，恒压热，理想气体，可逆过程，热效应

【章节重点】

本章应重点掌握基本概念和热力学第一定律，并在此基础上学会应用热力学第一定律，计算系统发生状态变化、相变化和化学反应变化时系统的能量变化。

1.1 热力学基本概念

热力学是从研究热和机械功相互转化问题而产生和发展起来的一门科学。热力学的基础主要是热力学第一定律和热力学第二定律。这两个定律是19世纪建立起来的，是人类长期实践经验的总结，有牢固的实验基础。20世纪初又建立了热力学第三定律。

用热力学的基本原理来研究化学反应及相变过程的科学，称为化学热力学。化学热力学的主要内容是利用热力学第一定律来计算变化过程的热效应等能量转换问题，利用热力学第二定律来解决变化过程的方向和限度问题。这些问题在科学的研究和实际生产中都是十分重要的。热力学第三定律主要解决物质的规定熵问题，它对化学平衡的计算有很重要的意义。

热力学的三个定律都是由大量宏观现象总结出来的，属于经验规律。因而，热力学的研究方法是宏观方法，它不涉及物质的微观结构，也不研究物质的宏观性质和微观结构的关系。有关后两方面的问题属于结构化学及统计热力学的研究范畴。

用热力学方法讨论变化过程，只能确定变化的能量关系以及变化的方向和限度，而不涉及过程所经历的步骤，也不涉及建立平衡状态所需要的时间。也就是说，热力学一般不解决过程的机理和速率问题，有关机理和速率的问题要由化学动力学解决。

在学习热力学之前，首先介绍几个基本概念。

1.1.1 系统和环境

物理化学中将所研究的对象称为系统（有的书称为体系），系统之外与之相关联的那部分

物质和空间则称为环境。系统与环境之间相区别的面称为界面，界面可以是实际存在的，也可以是虚构的。

系统与环境之间有着密切的关系，它们之间通过界面，既可以发生能量交换，也可以发生物质交换。根据两者之间联系情况的不同，可以把系统分成三种：

- (1) 敞开系统：系统与环境之间既有能量交换，又有物质交换；
- (2) 封闭系统：系统与环境之间只有能量交换，没有物质交换；
- (3) 孤立系统：系统与环境之间既没有能量交换，也没有物质交换。

在解决同样一个问题时，系统的选择是人为的，考虑问题的角度不同，所确定的系统也不同。例如，在一只盛水的玻璃杯中，水从环境中吸收热量变成水蒸气，若把水当作系统，其他物质（包括水蒸气）作为环境，则系统与环境之间既有物质交换，又有能量交换，故为敞开系统；若把水和水蒸气都当作系统，则系统与环境之间就只有能量交换而没有物质交换，故属于封闭系统。在本书后面的论述中如不加以特殊说明，所谓系统都是指封闭系统。

自然界中一切事物总是有机地互相联系着、互相依赖着、互相制约着，因此真正的孤立系统是不存在的。但是为了研究问题的方便，在有限的时间和空间范围内，可以近似地将某个系统看作孤立系统。

1.1.2 系统的性质、状态和状态函数

系统的性质包括系统的一切物理性质和化学性质，如温度 T 、压力 p 、体积 V 、质量 m 、密度 ρ 、黏度 η 等。性质又分为宏观性质和微观性质。前面提到的 T , p , V , m , ρ , η 等均为宏观性质。微观性质是指系统内部原子、分子等粒子的结构、运动状态等。系统的宏观性质是其微观性质的综合体现。热力学中讨论的性质都是指系统的宏观性质，简称为性质，其通常分为两类：

- (1) 强度性质：与系统中所含物质的量无关的性质，无加和性，例如 T , p , ρ 等；
- (2) 容量性质：与系统中所含物质的量成正比，有加和性，例如 V , m 等。

两种容量性质相除后就变为强度性质，例如 $m/V=\rho$ 。

系统的状态是系统所有性质的综合表现。当系统的各种性质都确定后，系统就有了确定的状态。反之，系统的状态确定后，它的各种性质也就有了确定的值。

因为系统的各种性质间存在一定的联系，所以在描述系统的状态时，并不需要罗列其全部性质，只需要确定其中几个性质的数值，其余的性质就随之确定，系统的状态也就确定了。

例如，根据理想气体状态方程： $pV=nRT$ ，当 n , T , p 确定后， V 也就随之确定了。这样，我们可以把 V 写成 n , T , p 的函数

$$V=f(n, T, p)=\frac{nRT}{p}$$

若该系统为封闭系统（物质的量 n 一定），则 V 就只是 T , p 的函数， n 不再是变量

$$V=f(T, p)=\frac{nRT}{p}$$

大量实践证明，对于单相纯物质的封闭系统，都存在着类似的函数关系，也就是说，只要确定了其中的两个性质，其他性质就都可以确定，系统的状态也就确定了。

因为系统的各种性质均为状态的函数，随状态的改变而变化，与达到此状态的经历无关。